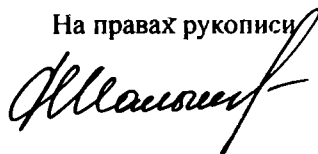


0-790200

На правах рукописи



**ШАЛЫМИНОВА ДАРЬЯ ПАВЛОВНА**

**СИНТЕЗ МЕТИЛБЕНЗИЛИРОВАННЫХ ФЕНОЛОВ  
В ПРИСУТСТВИИ СУЛЬФОКАТИОНИТОВ  
И ИХ АНТИОКСИДАНТНАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ**

02.00.03 – Органическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Казань – 2011

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВПО «КНИТУ»)

Научный руководитель: доктор химических наук  
Черезова Елена Николаевна

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор  
Кутырев Геннадий Андреевич  
кандидат технических наук  
Захарова Людмила Зиевна

Ведущая организация: Учреждение Российской академии наук  
Институт химии Коми научного центра  
Уральского отделения РАН, г. Сыктывкар

Защита состоится «2» 12 2011 г. в 10.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.080.07 при ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д.68, зал заседаний Ученого совета.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет».

Автореферат разослан «21» 10 2011 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета



Г.И.



## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность** исследований в области синтеза экранированных (пространственно затрудненных) фенолов (ПЗФ) обусловлена их широким использованием во многих отраслях химической промышленности. В частности, ПЗФ занимают ведущие позиции при стабилизации полимеров, и ежегодно их доля увеличивается на 2-3%, что связано с ужесточением санитарно-гигиенических норм и требованиями экологической безопасности, как к самим стабилизаторам, так и к их производству, и отказом в связи с этим в ряде случаев от использования токсичных ариламиновых антиоксидантов (АО). В значительной степени именно этим обусловлен всплеск внимания известных фирм-производителей химикатов-добавок таких как «Chemtura» (США), «Songwon Industrial Co» (США), «Sumitomo» (Япония) к поиску новых структур и разработке более технологичных методов синтеза известных фенольных антиоксидантов (ФАО). Между тем фактическое отсутствие производства ФАО в России все более обостряет проблему зависимости полимерной промышленности от производителей добавок. Исходя из выше сказанного, можно утверждать, что развитие работ по созданию отечественных производств и технологий получения ФАО на базе доступного сырья является актуальным.

Особый интерес в плане возможностей синтеза ФАО представляет метод, заключающийся в алкилировании фенола олефинами – одной из ключевых реакций органического синтеза. В настоящее время детально отработана технология алкилирования фенола изобутиленом, используемая для получения таких известных ФАО, как 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол (Агидол 1, Ионол), эфир 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенилпропионовой кислоты и пентаэритрит (Ирганокс 1010). Процессы алкилирования фенола олефинами иного строения используются весьма ограниченно. Вместе с тем, имеющиеся сведения о достаточно высокой эффективности стабилизирующего действия метилбензилированных фенолов (МБФ), показанной в работах Я.А. Гурвича, и наличие доступного отечественного сырья для реализации процесса их получения путем взаимодействия фенола с винилбензолом в промышленном масштабе, делают это направление серьезным объектом для исследования. Следует отметить, что МБФ, представляя собой маловязкие жидкости. Такое агрегатное состояние стабилизаторов необходимо для введения в латексы и жидкие полимеры.

Описанные в литературе условия синтеза МБФ по реакции фенола с винилбензолом (ВБ) с использованием щавелевой, серной, фосфорной и ряда других кислот, приводящие к получению смеси замещенных продуктов, большую часть которых составляют монозамещенные фенолы, мало приемлемы для промышленной реализации вследствие низкой конверсии фенола, образования в значительных количествах трудно отделяемых нецелевых продуктов, формирующихся в первую очередь, в результате олигомеризации винилбензола.

Кроме того, недостаточно данных о влиянии на антиоксидантную активность структуры МБФ и состава образующейся смеси для осуществления направленного синтеза.

Вышеизложенное определило **цель работы**: совершенствование способа получения метилбензилированных фенолов на базе установления закономерностей влияния условий взаимодействия фенола с винилбензолом на конверсию фенола, состав продукта метилбензилирования, а также определение воздействия структуры МБФ и состава смеси МБФ на антиоксидантную способность.

Для достижения поставленной цели были определены следующие задачи:

- поиск эффективных ингибиторов подавления побочного процесса олигомеризации винилбензола в условиях метилбензилирования фенола;
- выявление закономерностей влияния характеристик и количества катализатора, соотношения исходных реагентов, продолжительности процесса на конверсию фенола и состав образующейся смеси продуктов метилбензилирования;
- разработка принципиальной схемы метилбензилирования фенола;
- изучение влияния состава смеси МБФ и отдельных ее компонентов на эффективность АО действия в условиях жидкофазного и твердофазного окисления органических сред;
- выявление путей наиболее рационального практического использования метилбензилированных фенолов при стабилизации каучуков и резин.

Диссертационная работа выполнена в рамках реализации федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы, ГК № 14.740.11.0383 «Создание конкурентоспособных технологий нефтехимического синтеза с использованием методов химического и волнового воздействий», ГК № 14.740.11.0913 «Разработка композиционных материалов с улучшенным комплексом свойств, с использованием добавок специального назначения и продуктов вторичной переработки эластомеров», работа поддержана Инвестиционно-венчурным фондом Республики Татарстан в рамках программы инновационных проектов «Идея-1000» (договор № 2-09р/01от 2009г.).

**Научная новизна.** Осуществлен синтез метилбензилированных фенолов с использованием ранее не применяемых для данного процесса кислотных катализаторов – катионообменных смол (сульфокатионитов).

Впервые установлены закономерности влияния соотношения исходных реагентов (фенола и винилбензола), количества и свойств катализатора, температуры и времени реакции на конверсию фенола и состав продуктов метилбензилирования. На базе комплексного исследования стабилизирующей способности смеси МБФ различного состава, а также входящих в ее состав отдельных компонентов в условиях жидкофазного модельного окисления, твердофазного окисления полимеров и полимерных материалов (резин), установлена взаимосвязь между строением, составом и эффективностью полученных смесей МБФ, свидетельствующая о росте АО эффективности с увеличением доли дисамещенных метилбензилированных структур в ней.

**Практическая значимость.** Установлены оптимальные условия кислотно-катализируемой реакции фенола с винилбензолом, позволяющие добиться высокой конверсии фенола и минимизировать побочный процесс олигомеризации винилбензола. Выявлены и проанализированы технологические преимущества процесса получения МБФ с использованием сульфокатионита Lewatit в сравнении с

гомогенным катализатором п-толуолсульфокислотой, что выражается в снижении расходных коэффициентов, исключением стадии нейтрализации и отмывки продуктов реакции от катализатора. Предложена принципиальная схема кислотно-катализируемого процесса метилбензилирования фенола. Определена антиоксидантная активность метилбензилфенолов различного строения, а также их смесей разного состава.

Раскрыта и научно-обоснована принципиальная возможность наиболее рационального применения МБФ при стабилизации каучуков и резин в композициях с промышленными стабилизаторами фенольного типа Агидолом 2, Ирганоксом 1010, которые проявляют сверхаддитивный антиокислительный эффект.

В условиях Чебоксарского промышленного объединения им. Чапаева проведены испытания полученных МБФ и стабилизирующих синергических композиций с их участием в составе резин. Получено положительное заключение.

**Личное участие автора** в получении результатов, изложенных в диссертации, заключается в участии в постановке задачи, получении экспериментальных данных, обработке и анализе полученных данных, обсуждении, написании и оформлении публикаций.

**Апробация работы** основные положения диссертационной работы докладывались и получили положительную оценку на IV, VI Санкт-Петербургской конференции молодых ученых с Международным участием «Современные проблемы науки о полимерах» (Санкт-Петербург, 2008, 2010); Международной научной студенческой конференции по естественнонаучным и техническим дисциплинам «Научному прогрессу – творчество молодых» (Йошкар-Ола, 2009); 4-ой молодежной научно-практической конференции «Традиции, тенденции и перспективы в научных исследованиях» (Чистополь, 2009), XIII Международной конференции молодых ученых, студентов и аспирантов «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений –V Кирпичниковские чтения» (Казань, 2009); Второй Всероссийской научно-технической конференции «Каучук и резина – 2010» (Москва, 2010); Всероссийской научной школе для молодежи «Проведение научных исследований в области инноваций и высоких технологий нефтехимического комплекса» (Казань, 2010); Всероссийской конференции с международным участием «Экологические проблемы промышленных городов» (Саратов, 2011).

**Публикации** по теме диссертационной работы опубликовано 5 статей. 9 тезисов докладов, получено 2 патента.

**Объем и структура диссертации** диссертация изложена на \_\_\_\_ страницах машинописного текста, включающего \_\_\_\_ таблиц и \_\_\_\_ рисунков, и состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов в четырех главах, экспериментальной части, выводов и списка цитированной литературы из \_\_\_\_ наименований.

**Благодарности.** Автор выражает глубокую признательность к.т.н. Ушмарину Н.Ф. за помощь и консультацию при выполнении испытаний в производственных условиях, к.х.н. Самуилову А.Я. за помощь в проведении квантово-химических расчетов.

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исходные реагенты для синтеза стабилизатора: фенол ТУ 6-09-49-3245-90, винилбензол ГОСТ 10003-90.

Катализаторы: *para*-толуолсульфокислота (*para*-ТСК), сульфокатиониты (СФК) марок: КУ-23, Purolite СТ-151, Lewatit K-2629, Lewatit K-2431.

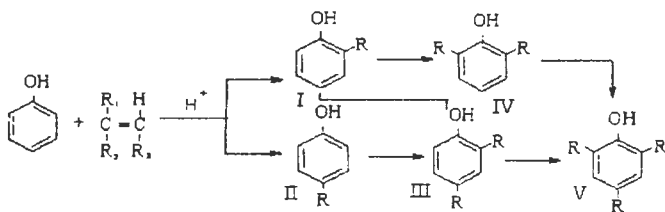
Методы исследования: жидкостная хроматография (ЖХ), ИК-спектроскопия (ИКС), ЯМР<sup>1</sup>H-спектроскопия, дифференциально-сканирующая калориметрия (ДСК), манометрический метод измерения поглощения кислорода, дилатометрия, вискозиметрия, стандартные методы исследования физико-механических свойств резин.

Квантово-химические расчеты проведены методом B3LYP/6-31G(d) с помощью программы GAUSSIAN-2003.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно имеющимся литературным данным о процессах алкилирования фенола олефинами, практически не удается добиться высокой селективности образования замещенного фенола того или строения. Реакция протекает с образованием одновременно моно-, ди- и тризамещенных фенолов (схема 1).

Схема 1



где, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>= H, Alk, цикло-Alk, Ar

В настоящее время не сформирован единый подход, позволяющий заранее с высокой степенью вероятности прогнозировать влияние на состав образующейся смеси замещенных фенолов структуры олефина, катализатора, температуры, соотношения реагентов. Оптимизация условий алкилирования фенола и его производных ведутся с использованием эмпирического подхода.

Процесс алкилирования фенола серьезно осложняется побочной реакцией полимеризации применяемого непредельного агента, в результате которой происходит образование нецелевых соединений, снижающих выход целевого продукта.

В связи с этим, важной и первоочередной задачей отработки условий синтеза стабилизатора является поиск путей ингибирования указанного процесса.



Таблица 1 - Индукционные периоды термополимеризации винилбензола в присутствии различных ингибиторов (T=120°C)

№ со- ед.	Ингибитор	C <sub>in</sub> , %		Показатель цветности, баллы **	C <sub>in</sub> =0,025%	
		0,025	0,1		Lewatit K-2629 (15% мас.)	n-TCK (5% мас.)
		Индукционный период (τ), мин (p=0,96)			Индукционный период (τ), мин (p=0,95)	
-	-	20		100	15	15
I	2,6-Ди-трет.-бутил-4-метилфенол (Агидол 1)	80	160	10	75	75
II	Бис-(2-окси-5-метил-3-трет.-бутил- фенил)-метан)) (Агидол 2)	85	175	80	80	85
III	2,6-Ди-трет.-бутилфенол	75	140	100	65	70
IV	Смесь 2,4- и 2,6-ди-метилбензилфенолов	140	210	15	135	135
V	Смесь метилбензилированных фенолов*	80	160	20	70	75
VI	N,N-Диметил-(3,5-ди-трет.-бутил-4- оксibenзил)амин	160	220	60	150	155
VII	N,N-Динитрозобензил -(3,5-ди-трет.- бутил-4-оксibenзил)амин	120	200	60	150	155

\* Состав смеси МБФ, %: фенол – 2, моно(МБ)Ф – 22,42; ди(МБ)Ф – 52,26; три(МБ)Ф – 23,32  
\*\* ГОСТ 14871-76 «Определение цветности жидких химических реактивов и растворов реактивов по йодной цветовой шкале»  
C<sub>in</sub> – концентрация ингибитора; p – доверительный интервал



На основе обобщения совокупности экспериментальных данных и требований по цвету целевого продукта в качестве эффективного неокрашивающего ингибитора термополимеризации ВБ предложено использование 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенола (I), либо смеси 2,4-ди- и 2,6-ди(МБ)Ф. Однако последнее требует дополнительной технологической операции по разделению (МБ)фенолов.

Все последующие опыты проводили в присутствии ФАО (I).

### Анализ состава продуктов метилбензилирования фенола

Для последующего анализа состава структур, образующихся в ходе метилбензилирования фенола, проведено фракционирование продукта, полученного в условиях кислотного катализа, посредством колоночной хроматографии (диаметр колонки 7 см, высота – 35 см, адсорбент – силикагель  $\text{SiO}_2$  (удельная поверхность  $\sim 500 \text{ м}^2/\text{г}$ , объем пор  $V_p = 0,8 \text{ мл/г}$ , размер гранул 100-150 мкм), элюент – ацетонитрил).

Выделено три фракции, предварительно идентифицированные методом тонкослойной и жидкостной хроматографии по относительному времени удерживания ( $\tau_{уд}$ ), которые были подвергнуты разгонке, и имели различающиеся температуры кипения (табл. 2). Анализ строения соединений, содержащихся в выделенных фракциях (1)-(3), проведен при помощи ИКС и ЯМР  $^1\text{H}$ -спектроскопии.

Таблица 2 – Данные ЖХ и ЯМР  $^1\text{H}$ -спектроскопии выделенных фракций МБФ

№ фр.	Т кип, °С (15мм.рт.ст.)	ЖХ*			**ЯМР- $^1\text{H}$		
		Состав	$\tau_{уд}$ , мин	Содерж., %	Сигнал, м.д.	Отношение интегральных интенсивностей сигналов протонов	
						Ar-H: CH-CH <sub>3</sub>	Ar-H: CH-CH <sub>3</sub>
		$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	3,03	98,70	6,0-7,09 (Ar-H); 5,0 (OH)	-	-
1	120-130	2- и 4-(МБ)Ф	3,43	98,1	6,0-6,5 (Ar-H), 5,0 (OH), 3,5-4,21 (CH-CH <sub>3</sub> ), 1,5 (CH <sub>3</sub> )	9:3	9:1
2	170-220	2- и 4-(МБ)Ф	3,38	7,8	6,0-7,0 (Ar-H) 5,0 (OH),	13:6	13:2
		2,4- и 2,6-ди(МБ)Ф	3,80	90,5	3,5-4,23 (CH-CH <sub>3</sub> ), 1,5 (CH <sub>3</sub> )		
3	230-240	2,4,6-три(МБ)Ф	3,90	97,6	6,2-6,8 (Ar-H), 5,0 (OH), 3,2-4,3 (CH-CH <sub>3</sub> ) 1,5 (CH <sub>3</sub> )	17:9	17:3

\* Waters 440: колонка: "мБондапак  $\text{C}^{18}$ ", d=4 мм, скорость потока: 1мл/мин, УФ-область спектра,  $\lambda=265 \text{ нм}$ , чувствительность 1.28: 0,64 ед. абсорбции на всю шкалу.

\*\* «Bruker 400», частота 400 МГц, растворитель четыреххлористый углерод

В ЯМР  $^1\text{H}$ -спектре фракции (1) зафиксированы сигналы в области 5,0 м.д., относящиеся к протону гидроксильной группы арильного кольца; 6,0-6,5 м.д., ко-

которые можно отнести к протонам арильного кольца  $\text{Ar-H}$ : 3,5-4,21 м.д. и 1,5 м.д. -  $(\text{CH}-\text{CH}_3)$  и  $(\text{CH}-\text{CH}_3)$ , соответственно. Интегральные интенсивности резонансных сигналов спектра соотношения протонов  $\text{Ar-H}:(\text{CH}-\text{CH}_3)=9:3$  и  $\text{Ar-H}:(\text{CH}-\text{CH}_3)=9:1$ , позволяют отнести данную фракцию к монозамещенным фенолам.

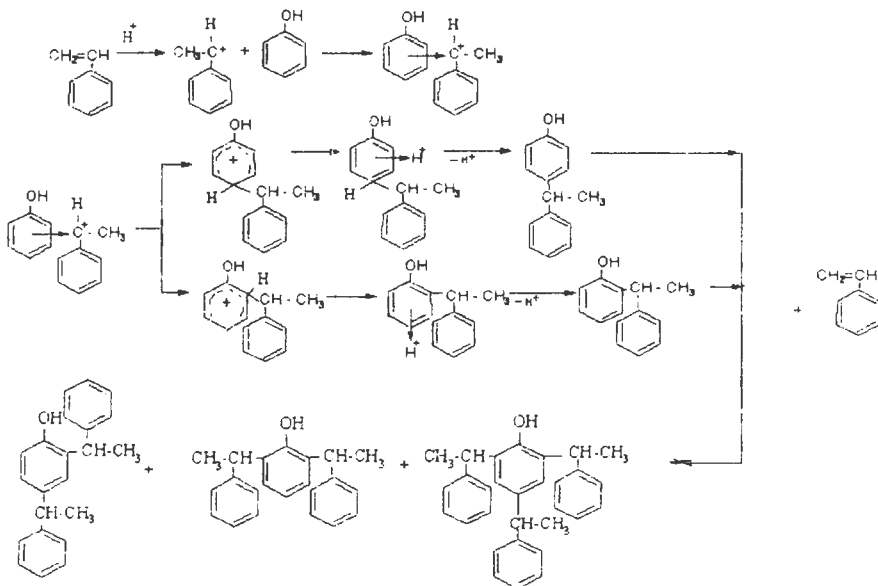
В ЯМР<sup>1</sup>H-спектре фракции (2) наблюдаются сигналы в аналогичных областях. Величины интегральных интенсивностей резонансных сигналов спектра свидетельствует о соотношениях протонов  $\text{Ar-H}:(\text{CH}-\text{CH}_3)=13:6$  и  $\text{Ar-H}:(\text{CH}-\text{CH}_3)=13:2$ , что указывает на структуру дизамещенных МБФ. Следует учесть, что во фракции (2) возможно наличие как 2,4-, так и 2,6-замещенных продуктов. Однако на основании имеющихся данных ЯМР<sup>1</sup>H-спектроскопии достаточно сложно отнести сигналы к определенному типу замещения.

Значения интегральных интенсивностей сигналов протонов в ЯМР<sup>1</sup>H-спектрах фракции (3) составляет  $\text{Ar-H}:(\text{CH}-\text{CH}_3)=17:9$  и  $\text{Ar-H}:(\text{CH}-\text{CH}_3)=17:3$ , что характерно для тризамещенных МБФ.

### Взаимодействие фенола с винилбензолом в присутствии гомогенного катализатора *para*-ТСК

Для выявления основных закономерностей влияния условий реакции на особенности взаимодействия фенола с ВБ первоначально процесс изучен с использованием в качестве катализатора *para*-ТСК, которую отличает невысокая коррозионная агрессивность. Схема реакции алкилирования фенола винилбензолом в присутствии *para*-ТСК может быть представлена следующим образом (схема 4):

Схема 4



Реакцию, вследствие экзотермичности, вели с постепенным дозированием ВБ во избежание локальных перегревов, которые способствуют протеканию олигомеризации ВБ. Начальная температура процесса составила 90 °С с постепенным повышением до 120 °С.

На хроматограммах образующегося продукта вне зависимости от количества используемого катализатора (от 2 до 7 % от массы фенола) и соотношения реагентов (фенол:ВБ=1:(1,25-2,0) фиксировали три основных компонента – моно-, ди-, три(МБ)Ф (табл. 3, табл. 4).

Таблица 3 – Влияние количества катализатора *para*-ТСК на состав продукта взаимодействия фенола с винилбензолом (фенол:ВБ=1:1,75 моль, T=120 °С,  $\tau$ =2 ч, ЖХ)

Катализатор <i>n</i> -ТСК, %	Состав продукта, % мас.				
	Фенол	моно(МБ)Ф	ди(МБ)Ф	три(МБ)Ф	$\Sigma$ Другое
2	10,17	28,12	36,09	24,44	1,17
5	8,57	30,76	40,86	18,48	1,33
7	7,99	30,71	41,74	18,22	1,34

Таблица 4 – Влияние соотношения реагентов на состав продукта взаимодействия фенола с ВБ (*para*-ТСК 5 % мас. от фенола, T=120 °С,  $\tau$  = 2 ч, ЖХ)

Соотношение фенол/ВБ, моль	Состав продукта, % мас.				
	Фенол	моно(МБ)Ф	ди(МБ)Ф	три(МБ)Ф	$\Sigma$ Другое
1:1,25	20,52	38,48	17,50	17,41	6,09
1:1,5	15,56	45,59	18,66	17,93	2,26
1:1,75	8,57	30,76	40,86	18,48	1,33
1:2	8,21	32,79	41,01	15,91	2,08

Вероятность образования всех трех продуктов в условиях кислотного катализа регистрировалась квантово-химическими расчетами основных термодинамических величин, согласно которым, практически в равной степени возможно образование всех указанных типов замещения (табл.5, схема 1).

Таблица 5 – Значения энергии Гиббса ( $\Delta G$ ), энтальпии ( $\Delta H$ ) и энтропии ( $\Delta S$ ) реакции алкилирования фенола

№ соединения (по схеме 1)	$\Delta G$ , кДж/моль	$\Delta H$ , кДж/моль	$\Delta S$ , Дж/(моль·К)
I	-46,50	-100,20	-180,30
II	-51,54	-102,84	-172,30
III	-41,80	-94,40	-176,10
IV	-51,10	-102,50	-172,80

Во всех случаях наблюдалось образование не идентифицированных методом ЖХ соединений с высокими временами удерживания и значительное количество остаточного фенола через 2-3ч от начала реакции (табл. 3, табл. 4)

Варьирование количества катализатора показало, что наиболее целесообразно использовать 5% *n*-ТСК (от фенола), т.к. дальнейшее увеличение её количест-

ва на конверсии фенола сказывается мало, а его содержание через 24 часа остается довольно большим (более 8%) (табл. 3).

Заметный рост скорости реакции, фиксируемой по остаточному фенолу, наблюдали при повышении количества ВБ до 1,75 моль на 1 моль фенола (табл. 4). Для указанного соотношения увеличение времени синтеза до 4 часов позволило снизить остаточное количество фенола до 1,56 %, однако при этом возросла доля побочных продуктов (рис. 1).

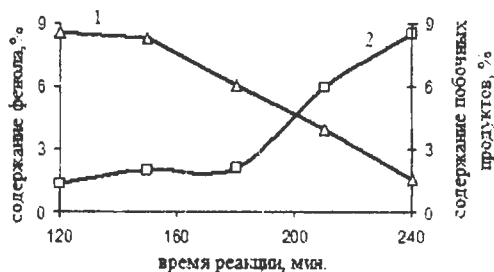


Рис. 1- Влияние времени процесса на содержание остаточного фенола (1) и неидентифицированных соединений (2) в продукте метилбензилирования фенола (количество пара-ТСК 5% мас., фенол:ВБ = 1:1,75 моль,  $T=120^{\circ}\text{C}$ , ЖХ)

Таким образом, ведение процесса метилбензилирования фенола в присутствии гомогенного катализатора *n*-ТСК приводит к тому, что в системе остается либо достаточно большое количество не вступившего в реакцию фенола, либо образуется значительное количество побочных продуктов при увеличении времени реакции.

Для условий синтеза МБФ в присутствии катализатора *n*-ТСК, позволяющих достичь наиболее высокой конверсии фенола с минимальным образованием побочных продуктов (*n*-ТСК - 5% мас. от фенола, фенол:ВБ = 1:1,75 моль, температура процесса от 90 до 120 °С), составлен материальный баланс (табл. 6).

Таблица 6— Материальный баланс процесса синтеза 1 тн МБФ (катализатор пара-ТСК)

Наименование ингредиента	Приход		Расход	
	Кг	% мас.	Кг	% мас.
Фенол	439,52	32,81	37,67	2,81
Винилбензол	850,98	63,52	197,08	14,71
2,6-ди- <i>трет</i> -бутил-4-метилфенол	0,21	0,01	0,21	0,01
пара-толуолсульфокислота	21,98	1,64	-	-
25 %-ный р-р $\text{NaHCO}_3$	27,09	2,02	-	-
Продукты нейтрализации				
<i>n</i> -ТСК, в т.ч.	-	-	49,07	3,66
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Na}$	-	-	24,79	1,85
$\text{CO}_2$	-	-	2,81	0,21
$\text{H}_2\text{O}$	-	-	21,47	8,96
МБФ (куб)	-	-	1000	74,65
Потери (не более)	-	-	6,69	0,5
Итого	1339,78	100	1339,78	100

Расходные коэффициенты (т сырья /т продукта): фенол- 0,402, винилбензол - 0,653.

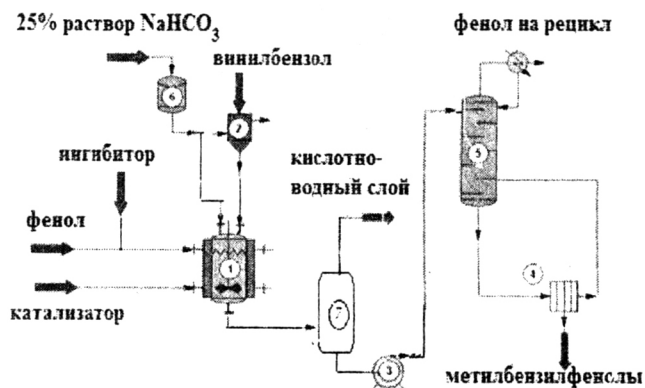


Рис. 2 - Принципиальная схема получения МБФ с использованием пара-ТСК:  
1- реактор;  
2- мерник;  
3- насос;  
4- кипятильник;  
5- ректификационная колонна периодического действия;  
6- емкость;  
7- флорентин.

Принципиальная схема получения МБФ приведена на рис. 2. В реактор (1) дозируют расплавленный фенол ( $T=70^{\circ}\text{C}$ ), смешанный с ингибитором полимеризации ВБ (2,6-ди-*трет.*-бутил-4-метилфенолом), *n*-ТСК. Далее при интенсивном перемешивании в реактор (1) из мерника (2) путем впрыскивания через форсунки в течение 1 ч вводят эквимольное к фенолу количество ВБ, поддерживая температуру  $90\pm 5^{\circ}\text{C}$ . Оставшееся количество ВБ (0,75 моль на 1 моль фенола) вводят в течение 30 мин, постепенно повышая температуру до  $120^{\circ}\text{C}$ . Реакционную массу перемешивают при  $120^{\circ}\text{C}$  в течение 1ч, после чего из емкости (6) в аппарат (1) подают водный раствор (25 %)  $\text{NaHCO}_3$  для нейтрализации *n*-ТСК.

Для разделения водного слоя и продукта реакции (МБФ) нейтрализованная смесь перекачивается во флорентин, где происходит постепенное расслаивание: сверху выводится водная фаза, внизу остается продукт реакции, который перекачивается центробежным насосом в колонну (5), подогреваемую с помощью кипятильника (4) для отгонки не вступивших в реакцию исходных веществ. Отгонку ведут при пониженном давлении ( $P=10\text{ кПа}$ ,  $T=70^{\circ}\text{C}$ ). В кубе остается целевой продукт - смесь МБФ, который далее поступает на упаковку.

### Взаимодействие фенола с винилбензолом в присутствии сульфокатионитов

Следующий этап работы связан с переходом от гомогенного катализа к гетерогенному. Механизм реакции аналогичен протонному механизму гомогенного кислотного катализа (схема 5). В качестве гетерогенных катализаторов использованы активированные по стандартной методике сульфокатиониты (СФК), отличающиеся обменной емкостью, объемом пор, удельной поверхностью: КУ-23, Purolite Ст-151, Lewatit K-2629, Lewatit K-2431 (табл. 7). Реакцию проводили в тех же температурных режимах с постепенным дозированием ВБ.

Установлено, что применение КУ-23 приводит к большому количеству (до 34%) неидентифицированных продуктов. При использовании других исследованных катализаторов образование неидентифицированных продуктов не наблюдалось. Наиболее полная конверсия фенола (~ 98%) зафиксирована при использовании Lewatit (рис. 3). При этом количество ди(МБ)Ф составило ~ 49-52%. Purolite CT-151 приводил при большом остаточном содержании фенола (6,45%) к смещению процесса в сторону образования монозамещенных фенолов, количество ди(МБ)Ф снижалось до 38% (табл. 7)

Вследствие наиболее высокой конверсии фенола в присутствии Lewatit K-2629 дальнейшие исследования по оптимизации условий синтеза были проведены в его присутствии.

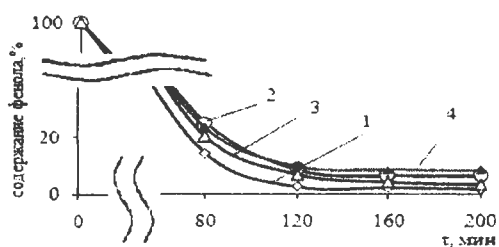


Рис. 3 -Влияние катализатора на конверсию фенола в процессе метилбензилирования (фенол:ВБ=1:1,75, моль,  $T=90-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ , катализатор - 20% от массы фенола):  
1 – КУ-23,  
2 – Lewatit K-2629,  
3 – Lewatit K-2431,  
4 – Purolite CT-151

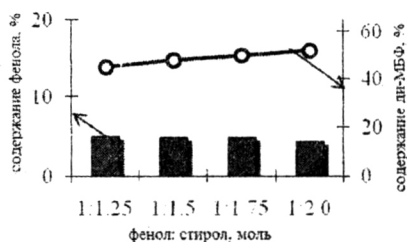
С технологической точки зрения благоприятнее проведение процессов при более низких температурах, что увеличило бы срок службы катализатора и снизило энергозатраты. Для проверки возможности и целесообразности осуществления процесса в более мягких условиях, проведена серия опытов при предельных температурах 90, 100 и 110  $^{\circ}\text{C}$ . В данных сериях с варьированием соотношения реагентов и количества катализатора не удалось добиться высокой конверсии фенола: минимальное содержание фенола остается на уровне 6% ( $T=110\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 2ч, фенол:ВБ=1:1,75, моль) (рис.4, табл. 7).

Таблица 7 – Влияние катализатора на состав продукта взаимодействия фенола с винилбензолом (фенол: ВБ=1:1,75 моль;  $T=90-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ , количество катализатора 20% от массы фенола,  $\tau=2\text{ ч}$ )

Катализатор	Общая ёмкость, (м-экв/мл)	Объём пор, см <sup>3</sup> /г	Состав кубового продукта, %				
			Фенол	Моно-(МБ)Ф	Ди-(МБ)Ф	Три-(МБ)Ф	Σ Другие
Lewatit K-2629	1,9	0,3	2,00	22,42	52,26	23,32	-
Lewatit K-2431	1,2	0,3	2,68	32,04	49,37	15,91	-
Purolite CT-151	5,1	0,15	6,45	32,29	38,40	22,86	-
КУ-23	4,8	-	-	26,29	20,94	18,55	34,02



T=90 °C



T=110 °C

Рис. 4 – Влияние соотношения исходных реагентов на содержание остаточного фенола и ди(МБ)Ф в продукте (МБ)Ф, полученном при различных температурах ( $\tau=2$ ч, катализатор Lewatit K 2629 20% мас.)

Для оптимизации условий реакции метилбензилирования при температуре 120 °C и оценки их влияния на конверсию фенола были применены статистические методы экспериментального поиска оптимума. Проведенный полный факторный эксперимент свидетельствует о том, что максимум достигаемого отклика по конверсии фенола соответствует мольному соотношению фенол: ВБ = 1:1,75, и количеству СФК 15-20 % мас. (рис. 5). В данных условиях количество ди(МБ)Ф было максимальным.

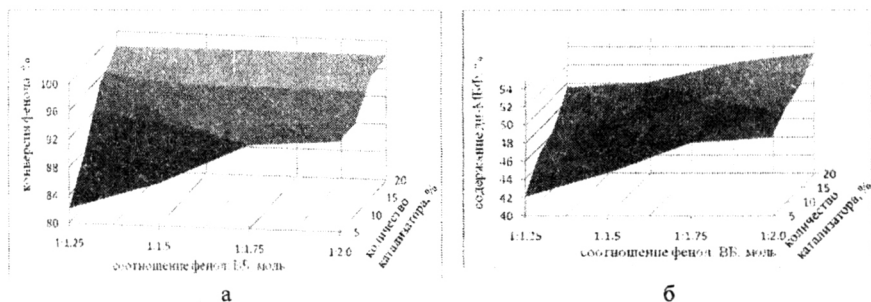


Рис.5 -Влияние количества катализатора и соотношения реагентов (фенол: ВБ) на конверсию фенола (а) и на содержание ди-(МБ)Ф (б) в процессе метилбензилирования фенола

Оценка возможности многократного использования катализатора Lewatit K-2629 показала, что до 20 циклов активность катализатора меняется незначительно, конверсия фенола после 10 циклов снижается с 98% до 96,5% и далее остается на указанном уровне. Доля дизамещенных МБФ снижается при этом с 52% до 49,3% (рис. 6).

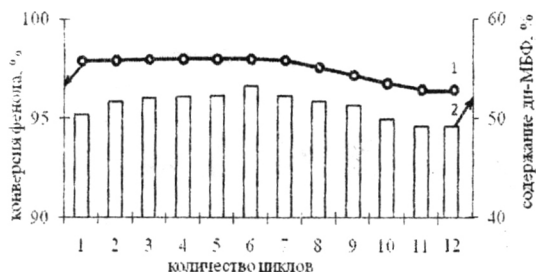


Рис. 6 – Влияние количества реакционных циклов использования катализатора Lewatit K-2629 (фенол: ВБ=1:1,75 моль,  $T=90-120^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau=2$  ч, количество катализатора 20 %мас.):  
1 - на конверсию фенола;  
2 - на содержание ди(МБ)Ф

Условия, обеспечивающие наиболее высокую конверсию фенола (фенол: ВБ=1:1,75, моль, количество катализатора 20% мас.,  $T=120^{\circ}\text{C}$ ), использованы для составления материального баланса синтеза МБФ (табл. 8).

Таблица 8 – Материальный баланс синтеза 1 тн (МБ)Ф (катализатор Lewatit K-2629)

Наименование	Приход		Расход	
	Кг	% мас.	Кг	% мас.
Фенол	349,29	31,88	4,10	0,37
Винилбензол	676,31	61,73	17,12	1,56
2,6-ди- <i>t</i> -Бу-4-метилфенол	0,17	0,01	0,17	0,01
Lewatit K-2629	69,86	6,38	68,77	6,28
МБФ	-	-	1000	91,28
Потери			5,47	0,5
Итого	1095,63	100	1095,63	100

Расходные коэффициенты (т сырья /т продукта): фенол- 0,34, винилбензол -0,66. Принципиальная технологическая схема получения МБФ приведена на рис.7.

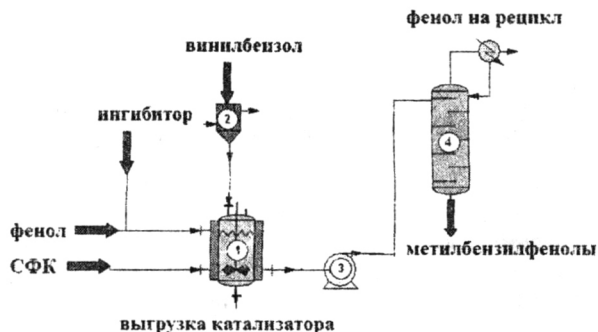


Рис. 7 – Принципиальная схема получения МБФ в присутствии Lewatit K-2629:  
1- реактор;  
2 - мерник;  
3- насос;  
4-ректификационная колонна периодического действия

В нижнюю часть аппарата (1) загружают расплавленный фенол ( $T=70^{\circ}\text{C}$ ), смешанный с ингибитором полимеризации, затем СФК. Далее при перемешивании в реактор (1) из мерника (2) путем впрыскивания через форсунки в течение 1 ч вводят эквимольное количество ВБ, поддерживая температуру  $90\pm 5^{\circ}\text{C}$ . Оставшееся количество ВБ (0,75 моль на 1 моль фенола) вводят в течение 30 мин, по-



степенно повышая температуру до 120 °С. Реакционную массу перемешивают при 120 °С в течение 1ч, после чего с нижней части аппарата (1), снабженного сепарационным устройством с вкрученными в него патрубками со стальными конусообразными крышками для предотвращения попадания катализатора в реакционную массу, с помощью насоса (3) реакционную массу перекачивают в ректификационную колонну периодического действия (4) для отгонки не вступившего в реакцию фенола. Отгонку ведут при остаточном давлении ( $P=10$  кПа,  $T = 70$  °С). В кубе остается смесь МБФ, которая с низа колонны (4) выгружается на упаковку.

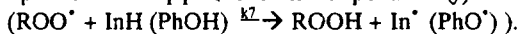
По окончании процесса гетерогенный катализатор оседает в нижней части аппарата (1) на крышечках стальных патрубков. После 10-15 циклов отработанный катализатор вымывается из аппарата спиртовым раствором и выводится с помощью насоса через люк в средней части аппарата на регенерацию.

Таким образом, использование твердых кислотных катализаторов СФК способствует увеличению конверсии фенола по сравнению с процессом, идущим в присутствии гомогенного катализатора, исключает необходимость стадии нейтрализации катализатора.

### **Влияние структуры МБФ и состава образующейся смеси на эффективность стабилизирующего действия МБФ при окислении модельных жидких сред и каучуков**

АО способность выделенных компонентов и образующейся в ходе реакции смеси МБФ оценена методом жидкофазного инициированного окисления органического субстрата и автоокисления каучуков в соответствии с известными методами.

Критериями ингибирующей способности антиоксидантов в модельных реакциях жидкофазного инициированного окисления служили общепринятые параметры: константа скорости реакции ингибитора с  $RO_2^{\bullet}$ -радикалами ( $k_7$ ) и стехиометрический коэффициент ингибирования ( $f$ )



Полученные значения  $k_7$  и  $f$  (табл. 9) свидетельствуют, что наиболее эффективными из выделенных компонентов в реакциях с пероксидными радикалами являются ди(МБ)Ф (в сравнении с моно- и три(МБ)Ф), имеющие высокие  $k_7$  и  $f$ . По стабилизирующему действию они сравнимы с Агидолом 1.

Поскольку ди(МБ)Ф проявили наибольшую эффективность ингибирующего действия, то, вероятно, увеличение их доли в смесевом продукте метилбензилирования фенола, должно способствовать возрастанию стабилизирующей способности в целом. Это подтвердили исследования МБФ, различающихся содержанием ди(МБ)Ф, которые были получены в различных условиях.

Установлено, что МБФ-2 и МБФ-3, содержащие большее количество ди(МБ)Ф, гасят скорость окисления субстрата эффективнее, чем МБФ-1, о чем свидетельствуют более высокие значения константы скорости взаимодействия ингибитора с пероксидными радикалами  $k_7$  и  $f$ .

Следует отметить, что в целом коэффициент ингибирования ( $f$ ) по сравнению с процессом, происходящим в присутствии отдельных компонентов МБФ, существенно возрастает. Это может свидетельствовать о появлении синергического действия смеси фенолов различной структуры. Результативность стабилизирующего действия смесевых МБФ-2 и МБФ-3 в процессе акцептирования пероксидных радикалов выше, чем у Агидола 1.

Таблица 9 - Кинетические параметры ингибированного окисления винилбензола, инициированного АИБН ( $T=50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P(\text{O}_2)=250\text{ мм.рт.ст.}$ ,  $C_{\text{АИБН}}=2,5 \times 10^{-3}\text{ моль/л}$ )

Ингибитор	$C_{\text{ингибитора}} \times 10^3$ , моль/л	$f$	$*k_7 \times 10^4$ , л/(моль·с)
2- и 4-МБФ (фракция 1)	1,0	1,5	2,70
2,4- и 2,6-ди(МБФ) (фракция 2)	0,1 0,25	2,0 2,0	2,90 2,94
2,4,6-три(МБФ) (фракция 3)	0,1 0,25	1,5 2,0	2,58 2,61
МБФ-1	0,1 0,25	2,5 3	3,05 3,15
МБФ-2	0,1 0,25	3 3	3,34 3,45
МБФ-3	0,1 0,25	4,5 4,5	3,96 4,13
Агидол 1	0,1 0,25	2,5 3	2,69 2,77
Агидол 2	0,1 0,25	4 4	36,7 38,1
Ирганокс 1010	0,25	4,5	40,20

Состав продукта:

МБФ-1: ди(МБФ) – 18,66%; моно(МБФ) – 45,59%; три(МБФ) – 17,93%; другое – 2,26%;  
МБФ-2: ди(МБФ) – 49,52%; моно(МБФ) – 32,04%; три(МБФ) – 15,91%;  
МБФ-3: ди(МБФ) – 52,26%; моно(МБФ) – 22,42%; три(МБФ) – 23,32%;

\* $p=0,95$  – доверительный интервал

Результаты исследования эффективности АО действия смесевых МБФ в твердой полимерной системе подтвердили сделанные заключения: индукционные периоды полученные на основе кинетических кривых автоокисления каучуков (табл. 10), значения коэффициентов деструкции, определенные вискозиметрическим методом ( $K_{\text{дестр.}} = 1/[\eta]_t - 1/[\eta]_0$ ,  $[\eta]_0$ ,  $[\eta]_t$  - характеристическая вязкость исходного полимера и полимера на различных стадиях окисления, соответственно) (рис. 8) свидетельствуют о более высокой термоокислительной стойкости полимеров, стабилизированных МБФ-3, имеющим большую долю ди(МБФ).

Вместе с тем эффективность стабилизирующего действия МБФ-3 при автоокислении каучуков не превышает эффективности известного бисфенольного стабилизатора Агидола 2.

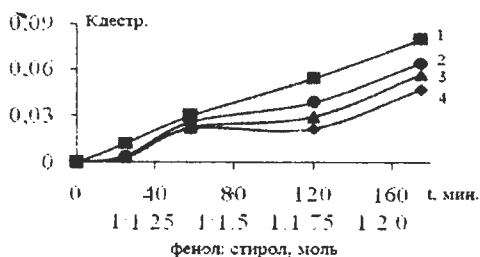


Рис. 8 – Зависимость коэффициента деградации СКИ-3 от состава МБФ ( $C_{AO} = 0,3\%$  мас., воздух,  $130^\circ\text{C}$ ): 1 – в отсутствие стабилизатора; 2 – МБФ-1; 3 – МБФ-3; 4 – Агидол 2

Таблица 10 – Индукционные периоды ( $\tau$ ) окисления каучуков в присутствии различных стабилизаторов ( $P(O_2) = 250$ мм. рт. ст., $T = 155 \pm 5^\circ\text{C}$ , $C_{AO} = 0,3\%$ мас.)		
АО	$\tau$ , мин.	
	СКИ-3	СКД(н)
без стабилизатора	7	5
МБФ-1	25	15
МБФ-3	35	35
Агидол 1	30	30
Агидол 2	40	40

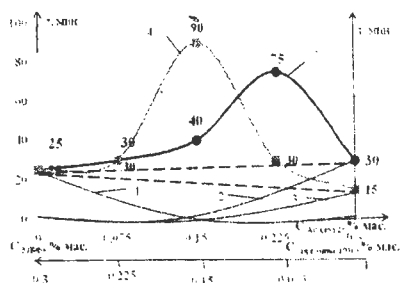
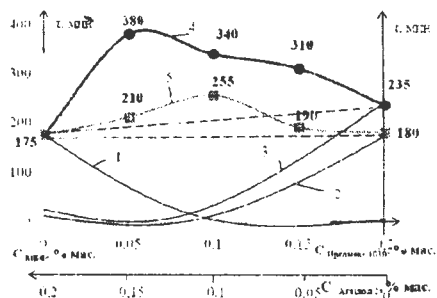
### Пути наиболее рационального практического использования метилбензилированных фенолов при стабилизации каучуков и резин

Резервом для повышения результативности действия МБФ может быть использование композиций стабилизаторов с его участием, которые обладали бы сверхаддитивным (синергическим) антиокислительным эффектом (САОЭ). Ожидать подобные эффекты следует в композициях ФАО, у которых имеется существенное отличие (рекомендуется на порядок) значений констант скоростей реакции акцептирования пероксидных радикалов ( $k_7$ ). Подобное условие выполняется для композиций МБФ с Ирганоксом 1010, а также Агидолом 2 (табл.9).

Критериями АО эффективности композиций стабилизаторов служили время до начала окисления полимера (индукционный период,  $\tau$ ) в жестких температурных условиях и скорость накопления карбонильных групп в ходе его термостарения, определяемой методом ИКС по соотношению оптических плотностей  $D_1/D_2$  полос  $\nu_{C=O}$  ( $1721\text{ см}^{-1}$ ) и  $\nu_{CH_2}$  ( $1470\text{ см}^{-1}$ ).

Обработка данных ДСК и построение диаграмм в координатах «индукционный период – доля АО в композиции» свидетельствует, что использование МБФ-3 совместно с Ирганоксом 1010 или Агидолом 2 сопровождается появлением САОЭ при термоокислении каучуков различного строения (СКЭПТ, БК, СКДн). Неаддитивное возрастание времени до начала окисления происходит в интервале соотношений МБФ-3:Ирганокс 1010 (Агидол 2) = (1:3):(1:1) (рис. 9).

Накопление карбонильных групп в ходе термоокисления полимера даже после выхода из индукционного периода при использовании композиций «МБФ-3 + Ирганокс 1010», «МБФ-3 + Агидол 2» замедлено (рис. 10). Возможно, это связано с появлением нового эффекта синергизма системы «фенол-хинон», поскольку, согласно имеющимся научным литературным данным фенолы в процессе стабилизации превращаются в хиноны.



БК (T=190 °C)

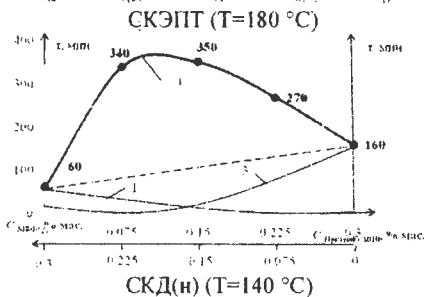
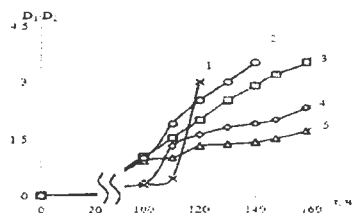
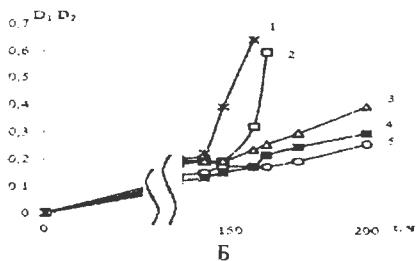


Рис. 9 – Влияние соотношения стабилизаторов в композиции на индукционный период окисления ( $\tau$ ) каучуков (метод ДСК, изотермический режим, воздух):

- 1 – МБФ-3; 2 – Агидол 2;
- 3 – Ирганокс 1010;
- 4 – МБФ-3 + Ирганокс 1010;
- 5 – МБФ-3 + Агидол 2



- 1 – МБФ-3; 2 – Ирганокс 1010;
- 3 – «МБФ-3 + Ирганокс 1010» (1:3);
- 4 – «МБФ-3 + Ирганокс 1010» (3:1);
- 5 – «МБФ-3 + Ирганокс 1010» (1:1)

- 1 – МБФ-3; 2 – Агидол 2;
- 3 – «МБФ-3 + Агидол 2» (1:3);
- 4 – «МБФ-3 + Агидол 2» (3:1);
- 5 – «МБФ-3 + Агидол 2» (1:1)

Рис. 10 – Влияние композиций АО на изменение соотношения оптических плотностей  $D_1/D_2$  полос  $1721 \text{ см}^{-1} (\nu_{\text{C=O}})$  и  $1470 \text{ см}^{-1} (\nu_{\text{CH}_2})$  при термоокислении пленок СКЭПТ на воздухе ( $100^\circ\text{C}$ ) в присутствии АО

Следствием явления САОЭ является то, что при меньшей дозировке АО достигается более высокий антиокислительный эффект.

Проведен анализ стабильности свойств резин, содержащих МБФ и его композиции с ФАО. Использовалась рецептура резиновых смесей на основе композиций каучуков специального назначения (СКМС-30 АРК, НК, СКН-26 ПВХ-30). Анализ изменений физико-механических свойств резин при термоокислении свидетельствует, что наилучшим образом свойства сохраняют образцы, содержащие композицию «МБФ-3 + Ирганокс 1010» в соотношении (0,5:0,5 мас.ч.) и композицию «МБФ-3 + Агидол 2» в соотношении (1:1, мас.ч.).

В целом исследуемые композиции фенольных АО показывают хорошие стабилизирующие свойства при различных видах старения вулканизатов. Стойкость резин к старению с композициями фенольных АО по ряду показателей превышает уровень образцов, содержащих промышленный АО Агидол 2.

Таблица 11 – Физико-механические показатели резиновых смесей на основе (СКМС-30 АРК, НК, СКН-26 ПВХ-30) (70:10:20, мас.ч.).

Показатель	№ резиновой смеси		
	1	2	3
АО	Агидол 2	МБФ	МБФ:Ирганокс 1010
мас. ч.	1	1	0,5:0,5
Условная прочность при разрыве (f <sub>p</sub> ), МПа	6,7	6,1	6,6
Относительное удлинение при разрыве (ε), %	420	480	490
Сопротивление раздиру (В), кН/м	30	29	29
Твердость, ед. Шор А	70	68	74
Эластичность по отскоку, %	33	33	25
Изменение физико-механических показателей	Старение на воздухе, 100 °С, 72 ч.		
Δf <sub>p</sub> , %	-16,9	-3,6	+3,0
Δε, %	-51,2	-42,6	-38,7
Твердость, усл. ед.	+12	+12	+10
	Старение на воздухе, 100 °С, 24ч		
Относительная деформация сжатия, %	69,0	61,3	52,6

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Выявлены закономерности влияния соотношения реагентов, количества и структуры катализатора, температуры и времени кислотно-катализируемого

взаимодействия фенола с винилбензолом на конверсию фенола и состав смеси метилбензилфенолов:

- установлено, что наиболее высокая конверсия фенола (98%) с высоким количеством дизамещенных метилбензилированных фенолов (~52%) достигается при использовании в качестве гетерогенного катализатора сульфокатионита Lewatit K-2629 в количестве 15-20 % мас. от фенола при мольном соотношении исходных реагентов фенол: ВБ=1:1,75, предельной температуре процесса 120 °С при времени проведения процесса 2 часа.

- показано, что в присутствии *n*-пара-ТСК максимальная конверсия фенола составляет 91% при использовании 5% мас. катализатора от фенола при мольном соотношении исходных реагентов фенол: ВБ= 1: 1,75, предельной температуре процесса 120 °С при времени проведения процесса 2 часа. Содержание дизамещенных метилбензилфенолов при этом не превышает 40%.

2. Найдено, что ведение синтеза МБФ в присутствии 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенола в количестве 0,1% мас. от ВБ позволяет эффективно затормозить процесс самопроизвольной полимеризации ВБ, при этом обеспечивается светлый цвет продукта (не более 10 баллов по йодной шкале).

3. Показаны преимущества процесса получения МБФ с использованием гетерогенного катализатора (сульфокатионита) в сравнении с гомогенным (*n*-пара - ТСК), что выражается в снижении расходных коэффициентов, исключением стадии нейтрализации и отмывки продуктов реакции от катализатора.

Предложена принципиальная схема кислотно-катализируемого процесса метилбензилирования фенола в присутствии сульфокатионита Lewatit K-2629.

4. В модельной реакции жидкофазного окисления количественно охарактеризована способность моно-, ди- и тризамещенных МБФ, а также их смесей акцептировать пероксидные радикалы. Значения  $k_7$  и  $f$  свидетельствуют о том что, наиболее эффективными в реакциях с пероксидными радикалами являются дизамещенные МБФ ( $k_7=2,9 \times 10^{-4}$  л/(моль·с) и  $f=2$ ), которые по стабилизирующему действию находятся на уровне стабилизатора Агидола 1.

Выявлено, что смесь различно замещенных МБФ более эффективна, чем отдельные компоненты, при этом увеличение содержания дизамещенных МБФ в стабилизаторе приводит к росту эффективности ингибирующего действия, о чем свидетельствует рост значений ( $f(4 - 4,5)$  и  $k_7(3,05 - 3,96 \times 10^{-4}$  л/(моль·с)).

5. На примере термоокисления каучуков различной степени непредельности (БК, СКД(н), СКЭПТ) показано, что увеличение содержания дизамещенных метилбензилированных фенолов в стабилизаторе приводит к возрастанию времени стабильности (индукционных периодов) и в последствии к замедлению скорости накопления карбонильных групп.

6. Раскрыты пути наиболее рационального применения МБФ при стабилизации каучуков, заключающиеся в использовании композиций с промышленными стабилизаторами фенольного типа Ирганоксом 1010. Агидолом 2, которые в пределах соотношений (1:3):(1:1) мас. «(МБФ) – Ирганокс 1010», «(МБФ) – Агидол 2» проявляют синергический антиокислительный эффект.

**Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК, для размещения  
материалов диссертации:**

1. Шалымина, Д.П. Синтез и исследование стабилизирующего действия продуктов взаимодействия фенола со стиролом в СКИ-3 и резине на его основе / Д.П. Шалымина, А.Я. Самуилов, А.Д. Хусаинов, Е.Н.Черезова, А.Г. Ликумович // Вестник Казанского технологического университета.- 2007.- №5. -С. 49-55.
2. Шалымина, Д.П. Стирирование фенола в присутствии катионообменных смол и изучение влияния состава полученного продукта на эффективность стабилизирующего действия в каучуке / Д.П. Шалымина, Е.Н. Черезова, А.Г. Ликумович // Журнал прикладной химии.- 2009.-Т.82.-Вып.5-С.821-825.
3. Шалымина, Д.П. Исследование эффективности действия ряда замещенных фенолов в качестве ингибиторов термополимеризации стирола / Д.П. Шалымина, Е.Н. Черезова // Бутлеровские сообщения.-2010.-Т.20.-№4.-С.45-49.
4. Шалымина, Д.П. Влияние композиций антиоксидантов, содержащих метилбензилированные фенолы, на стабильность свойств резин на основе каучуков общего назначения / Д.П. Шалымина, Е.Н. Черезова, Н.Ф. Ушмарин, Н.А. Чернова, С.А. Исакова // Вестник Казанского технологического университета.- 2011.- № 6.- С. 162-166.
5. Черезова, Е.Н. Смесь метилбензилированных фенолов в процессах стабилизации свойств бутилкаучука: эффективность, рационализация путей использования / Е.Н. Черезова, Д.П. Шалымина, Н.В. Напалкова, О.В. Софронова // Вестник Казанского технологического университета.- 2011.- №11.- С.59-63.

**Статьи в сборниках научных трудов и материалах конференций:**

1. Напалкова, Н.В. Отечественный стабилизатор на основе фенола и стирола: синтез, эффективность антиокислительного действия / Н.В. Напалкова, Д.П. Шалымина // Сборник материалов Международной научн. студенческой конференции по естественнонаучным и техническим дисциплинам «Научному прогрессу – творчество молодых».- Йошкар-Ола, 2009.-Ч.1.-С.153.
2. Шалымина, Д.П. Использование катионообменных смол в реакции взаимодействия фенола с винилбензолом как путь снижения количества сточных вод / Д.П. Шалымина, Е.Н. Черезова // Сборник научных трудов: Экологические проблемы промышленных городов.- Саратов, 2011.-Часть 2.-С.266.
3. Шалымина, Д.П. Анализ эффективности антиокислительного действия метилбензилированных фенолов различного строения в модельных реакциях жидкофазного окисления стирола / Д.П. Шалымина, Н.В. Напалкова, Е.Н. Черезова // Тезисы докладов XIII Международной конференции молодых ученых, студентов и аспирантов «Синтез, исследование, модификация и переработка высокомолекулярных соединений».- Казань, 2009. -С.237-238.
4. Шалымина, Д.П. Исследование стабилизирующей эффективности стирилированных фенольных антиоксидантов в каучуке СКИ-3 и резинах на их основе / Д.П. Шалымина, З.З. Закирова, А.Д. Хусанов, Е.Н. Черезова // Сборник тезисов четвертой Санкт-Петербургской конф. молодых ученых с международ-

10с  
ным участием «Современные проблемы науки о полимерах».- Санкт-Петербург, 2008.- С. 80.

5. Шалыминова, Д.П. Исследование смесевых композиций на основе метилбензилированного фенола в качестве стабилизаторов для полимеров / Д.П. Шалыминова, Е.Н. Черезова // Материалы IV Международной студ. научно-практической конф. «Традиции, тенденции и перспективы в научных исследованиях».- Чистополь, 2009.-Т.2.-С. 325.

6. Шалыминова, Д.П. Термоаналитическое исследование композиций замещенных фенольных соединений в качестве стабилизаторов для полимеров / Д.П. Шалыминова, Д.Н. Аверьянов, Е.Н. Черезова // Тезисы докладов Второй Всероссийской научно-технич. конф. «Каучук и резина – 2010».- Москва, 2010.- С. 323.

7. Шалыминова, Д.П. Влияние композиций фенольных противостарителей на стабильность свойств резины на основе каучуков общего назначения / Д.П. Шалыминова, С.А. Исакова, Н.Ф. Ушмарин, Н.И. Кольцов, Е.Н. Черезова // Сборник материалов Всероссийской научной школы для молодежи «Проведение научных исследований в области инноваций и высоких технологий нефтехимического комплекса».- Казань, 2010.-С.146.

8. Шалыминова, Д.П. Влияние состава продукта алкилирования фенола стиролом на эффективность стабилизирующего действия метилбензилфенолов / Д.П. Шалыминова, Е.Н. Черезова // Тезисы докладов шестой Санкт-Петербургской конференции молодых ученых с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах».- Санкт-Петербург, 2010.- С. 62.

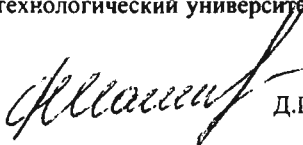
9. Шалыминова, Д.П. Метилбензилированные фенолы: изучение влияния структуры на эффективность антиокислительного действия в каучуке / Д.П. Шалыминова, Е.Н. Черезова, З.З. Закирова, Л.А. Ликумович // Бутлеровские сообщения.-2008.-Т.13.-№1.-С.43-47.

#### Патенты:

1. Патент RU 2391327 МПК C07/ C7/20 C07B 63/04 C07C 15/46. Состав ингибитора полимеризации стирола. Шалыминова Д.П., Черезова Е.Н., Ликумович А.Г, Рахматуллина А.П., Закирова З.З.- патентообладатель: ГОУ ВПО Казанский государственный технологический университет, заявл. 27.12.2009, опубл. 10.06.2010. Бюл.№ 16.

2. Патент RU 2375340 МПК C07/ C7/20 C07B 63/04 C07C 15/46. Способ ингибирования полимеризации стирола. Шалыминова Д.П., Черезова Е.Н., Ликумович А.Г, Рахматуллина А.П., Закирова З.З.- патентообладатель: ГОУ ВПО Казанский государственный технологический университет, заявл.18.06.2008, опубл. 10.12.2009. Бюл.№ 16

Соискатель



Д.П. Шалыминова

Заказ № 288

Тираж 100 экз.

Офсетная лаборатория КГТУ

420015, Казань, К.Маркса, 68